

**POROUS CARBON FORMED BODY HAVING UNIFORM FINE PORE AND PRODUCTION OF THE SAME**

Patent Number: JP9188565

Publication date: 1997-07-22

Inventor(s): TSUCHITANI MASATOSHI; NAKAJIMA RYOICHI; SUZUKI SEIKI; SHIGEMATSU HITOSHI; NISHITANI KATSUTOSHI

Applicant(s): MARUZEN PETROCHEM CO LTD

Requested Patent: ☐ JP9188565

Application Number: JP19960018327 19960109

Priority Number (s):

IPC

Classification: C04B35/52; C01B31/02; C10C3/04; C10C3/10

EC Classification:

Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a porous carbon formed body having uniform fine pores by forming a mixture of a specific filler of an infusible substance with a pitch having a high softening point, performing a treatment for making it infusible, burning and carbonizing.

**SOLUTION:** This porous carbon formed body having uniform fine pores having  $\geq 300$  BET specific surface area and  $\leq 10$   $\mu$ m middle pore diameter, is obtained by first obtaining a pitch having a high softening point (A) having  $\geq 180$  deg.C softening point and  $\leq 5$ wt.% heat loss at  $\leq 300$  deg.C by bringing a formed body obtained by forming a heavy oil having 0.8-1.2 C/H atomic ratio and not containing a portion insoluble to a BTX solvent or a pitch having a low softening point of  $\leq 150$  deg.C softening point measured by a temperature gradient method into a particle-like, a powder-like or a fiber-like shape having  $\leq 100 \mu$ m diameter into contact with an organic solvent capable of leaving  $\geq 10$ wt.% as an insoluble portion for extracting a light component, then, obtaining an infusible component (B) by performing a treatment to make the component (A) infusible under an atmosphere not containing oxygen, and next, by mixing the component (A) with 20-70wt.% component (B), forming so as to become  $\leq 5$ mm minimum distance from its center to the outer surface thereof, performing the treatment for making the same infusible under the atmosphere not containing oxygen, burning under an inert atmosphere and carbonizing.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-188565

(43) 公開日 平成9年(1997)7月22日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/52			C 0 4 B 35/52	A
C 0 1 B 31/02	1 0 1		C 0 1 B 31/02	1 0 1 A
C 1 0 C 3/04			C 1 0 C 3/04	A
				F
		3/10		3/10
			審査請求 未請求 請求項の数10	FD (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平8-18327

(22) 出願日 平成8年(1996)1月9日

(71) 出願人 000157603

丸善石油化学株式会社

東京都中央区八丁堀2丁目25番10号

(72) 発明者 榎谷 正俊

千葉県市原市五井東3丁目10番地15号

(72) 発明者 中島 亮一

千葉県市原市山田橋531番地2号

(72) 発明者 鈴木 清貴

千葉県袖ヶ浦市川原井2103番地

(72) 発明者 重松 等

千葉県市原市大蔵1796番地10号

(72) 発明者 西谷 勝利

千葉県市原市五井3387番地5号

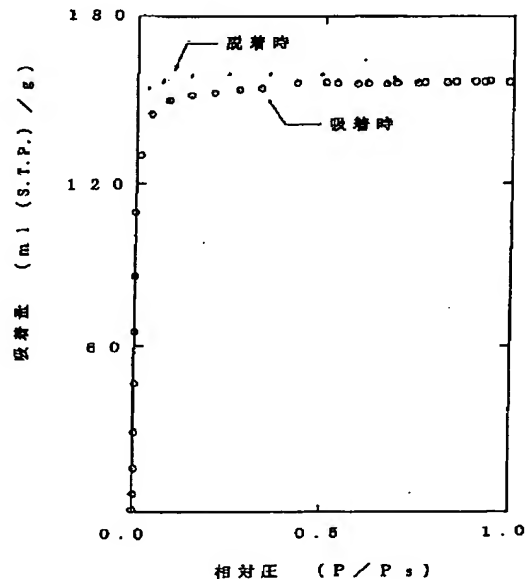
(74) 代理人 弁理士 加藤 孝

(54) 【発明の名称】 均一微細孔を持つ多孔質炭素成型体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 均質な炭素で構成された均一微細孔を持つ多孔質炭素成型体、ならびに重質油またはそれから得られる低軟化点ピッチ等の安価な原料を使用し、簡便な手段で上記成型体を得る方法を与える。

【解決手段】 特定性状の重質油またはそれから得られる低軟化点ピッチを原料とし、これを粒子、粉末または繊維状に賦形した後、特定の溶剤で軽質成分を抽出して高軟化点ピッチを得、これを酸素を含む雰囲気下で不融化したものをフィラーとし、不融化処理前の高軟化点ピッチをバインダーとして使用し、フィラーとバインダーとの均一混合物である成型原料を得、これを成型後、酸素を含む雰囲気下で不融化し、さらに不活性雰囲気下で焼成、炭化する。



窒素の吸着脱着等温線 (77 K)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 H/C原子比が0.8~1.2の範囲にある重質油から得られる温度勾配法軟化点が180℃以上、300℃までの加熱減量が5重量%以下であって、BTX溶剤不溶分を実質的に含まない高軟化点ピッチを不融化した不融化物をフィラーとし、H/C原子比が0.8~1.2の範囲にある重質油から得られる温度勾配法軟化点が180℃以上、300℃までの加熱減量が5重量%以下であって、BTX溶剤不溶分を実質的に含まない高軟化点ピッチをバインダーとして使用し、成型して成型体とし、これを不融化、炭化することにより得られる、窒素吸着を用いたBET法による比表面積が300m<sup>2</sup>/g以上であり、かつ、中心細孔径が10Å以下の均質な炭素で構成された均一微細孔を持つ多孔質炭素成型体。

【請求項2】 (出発原料) H/C原子比が0.8~1.2の範囲にあり、BTX溶剤不溶分を実質的に含まない重質油、または該重質油から軽質成分を留去して得られる温度勾配法軟化点が150℃以下であって、BTX溶剤不溶分を実質的に含まない低軟化点ピッチを出発原料とし、

(第1工程) 該出発原料を径100μ以下の粒子状、粉末状または繊維状に賦形して賦形体とする第1工程と、

(第2工程) この賦形体をその少なくとも10重量%は不溶分として残存せしめ得る有機溶剤と接触させることにより軽質成分を抽出し、温度勾配法軟化点が180℃以上で、かつ300℃までの加熱減量が5重量%以下であり、BTX溶剤不溶分を実質的に含まない賦形された高軟化点ピッチとする第2工程と、

(第3工程) この賦形された高軟化点ピッチを、酸素を含む雰囲気中で不融化処理して不融化物フィラーを得る第3工程と、

(第4工程) この不融化物フィラーに、第2工程で得られた高軟化点ピッチと同様にして製造された高軟化点ピッチを、不融化物フィラーと高軟化点ピッチの混合総重量に対する高軟化点ピッチの量が20~70重量%となるように混合した後、必要に応じて粉碎して、高軟化点ピッチをバインダーとする成型原料を得る第4工程と、

(第5工程) この成型原料を成型し、中心部から外表面までの最短距離が5mm以下の成型体を得る第5工程と、

(第6工程) この成型体を、酸素を含む雰囲気中で不融化処理して、フィラー部分、バインダー部分のいずれをも不融化状態とする第6工程と、

(第7工程) この不融化された成型体を不活性雰囲気中で焼成、炭化する第7工程からなることを特徴とする均一微細孔を持つ多孔質炭素成型体の製造方法。

【請求項3】 第6工程の不融化条件が、該不融化物中の酸素濃度が飽和する条件よりも厳しい条件であり、かつ、第7工程の炭化温度が500~1,100℃の温度範囲である請求項2に記載の均一微細孔を持つ多孔質炭

素成型体の製造方法。

【請求項4】 出発原料の重質油がナフサもしくはガスオイルを熱分解してオレフィン類を製造する際に副生する重質油、または石油類を流動接触分解して改質する際に副生する重質油から選ばれた少なくとも1種類の石油系分解重質油である請求項2または3に記載の均一微細孔を持つ多孔質炭素成型体の製造方法。

【請求項5】 第1工程の賦形する方法が、出発原料の粉碎、溶融紡糸またはエマルジョン化である請求項2ないし4のいずれかに記載の均一微細孔を持つ多孔質炭素成型体の製造方法。

【請求項6】 第2工程の有機溶剤が、パラフィン系炭化水素類、アルコール類、ケトン類、あるいはこれらを混合してなる混合溶剤である請求項2ないし5のいずれかに記載の均一微細孔を持つ多孔質炭素成型体の製造方法。

【請求項7】 該有機溶剤が、n-ペンタン、シクロペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソプロピルケトンおよびメチルイソブチルケトンから選ばれる少なくとも1種である請求項6に記載の均一微細孔を持つ多孔質炭素成型体の製造方法。

【請求項8】 第1工程の賦形する方法が、エマルジョン化であり、第2工程の有機溶剤が、アルコール類、ケトン類、あるいはこれらを混合してなる混合溶剤である請求項2ないし4のいずれかに記載の均一微細孔を持つ多孔質炭素成型体の製造方法。

【請求項9】 該有機溶剤が、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソプロピルケトンおよびメチルイソブチルケトンから選ばれる少なくとも1種である請求項8に記載の均一微細孔を持つ多孔質炭素成型体の製造方法。

【請求項10】 均一微細孔を持つ多孔質炭素成型体が、窒素吸着を用いたBET法による比表面積が300m<sup>2</sup>/g以上であり、かつ中心細孔径が10Å以下である請求項2ないし9のいずれかに記載の均一微細孔を持つ多孔質炭素成型体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は分子吸着剤、触媒、電極炭素等に用いられる均一微細孔を持つ多孔質炭素成型体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、10Å以下という非常に微細な気孔を持つ炭素材料を、空気中の窒素あるいは炭酸ガスの分離回収に利用する方法が注目されており、圧力差によってガスの吸着脱着を行なうPSA (Pressure Swing Adsorption)法、およびこの用途で使用されるMSC (Molecular Sieving Carbon) あるいはCMS (Carbon Molecular Sieve) と呼ばれる多孔質炭素材料の開発が盛んである。

【0003】また、最近、急速に技術、市場が広がっているリチウムイオン電池用負極炭素についても、炭素の細孔構造が電池容量に関係しているとの報告（例えば「炭素の細孔構造と電池性能」1994年炭素材料学会要旨集、p190-191）があり、さらに、電気二重層キャパシターに使用される電極炭素でも微細孔を持つ多孔質炭素が利用されている。

【0004】このように、多孔質炭素材料は従来の吸着剤や触媒以外にも新しい用途への展開が広がりつつあり、さらには粒状、板状またはベレット状等の成型体として使用されるケースも増えてきている。このため、微細な粒子、粉末または繊維状の炭素材料の場合には、炭素材料そのものの細孔構造、細孔分布をコントロールする方法の開発に加えて、多孔質成型体の製造方法の開発も行われている。

【0005】例えば、塩化ビニリデン系共重合体廃棄物を脱塩酸処理した後、粉碎し、これにコールタールピッチ、アスファルト、粘結炭等の焼結剤とアビセル、廃糖蜜、亜硫酸パルプ等の造粒剤を配合して造粒し、不活性雰囲気中で炭化する方法（特開昭50-161485号）、塩化ビニリデン系高分子を脱塩酸処理した後、粉碎し、これに軟化点が50～150℃のピッチとセルローズ微結晶集合物、水溶性セルローズ誘導体または糖類を配合して造粒し、不活性雰囲気中で炭化する方法（特開昭52-75691号、特開昭52-77017号）、ヤシ殻炭粉末にコールタールまたはコールタールピッチをバインダーとして配合、造粒し、乾留した後、これにクレオソート油を含浸させ、さらに不活性雰囲気中で炭化する方法（特開昭62-176908号）、フェノール樹脂、メラミン樹脂等の粉末にコールタール、ピッチ、クレオソート油等をバインダーとして配合し、造粒した後、不活性雰囲気中で炭化する方法（特開平4-280810号）、高軟化点ピッチを紡糸して繊維状とし、不融化した後に粒状または球状に塊状化し、この塊状物から、ポリビニルアルコール、でんぷん、フェノール樹脂、ピッチ等の溶液または分散液をバインダーとして用いて、塊状物同士を接着した三次元繊維網状体を得、これを不活性雰囲気中で炭化する方法（特開平6-157018号）、高軟化点ピッチを紡糸して繊維状とし、不融化した後、軟化点が80～150℃のピッチ、フェノール樹脂、フラン樹脂等をバインダーとして用いて板状に成型し、不活性雰囲気中で炭化する方法（特開

平7-81915号）等が開示されている。しかしながら、上記の方法では、バインダーまたは粘結剤として用いた有機物が、炭化により必ずしも微細孔を形成するとは限らず、これらの炭化物の気孔生成が少ない場合には成型体全体としての気孔率の低下を招くという問題点がある。このことは、特開平6-157018号、特開平7-81915号にも、バインダー使用量が多くなると「空隙率の低下、および分子ふるい性能の劣化を招いて好ましくない」と記載されていることから明らかである。

【0006】そこで、バインダー部分にも意識的に気孔を持たせようとする方法として、例えば、高軟化点ピッチを紡糸して繊維状とし、不融化した後、軟化点が80～150℃のピッチ、フェノール樹脂、フラン樹脂等をバインダーとして球状不融化繊維塊に成型し、これを再度不融化処理した後に不活性雰囲気中で炭化する方法（特開平6-142503号）、高軟化点ピッチを粉碎して粉末状とし、不融化した後、軟化点が80～150℃のピッチ、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂等をバインダーとして造粒し、これを再度不融化処理した後に不活性雰囲気中で炭化する方法（特開平6-144818号）等が開示されている。しかしながら、このようなバインダーまたは粘結剤を炭化した炭化物が微細孔を形成する方法においても、フィラーである炭素とバインダーまたは粘結剤から生成する炭素とは全く異質なものであり、従って細孔構造が不均一な多孔質炭素成型体とならざるを得ない。

【0007】以上のように、均一微細孔を持つ多孔質炭素成型体の効率的、経済的な製造方法の開発は未だ十分であるとはいえず、さらには、均質な炭素で構成された多孔質炭素成型体およびその製造方法については従来殆ど知られていなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、均質な炭素で構成され、かつ均一な微細孔を持つ多孔質炭素成型体と、これを工業的に簡便に効率良く、しかも経済的に製造する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは先に、特定の性状を持つ重質油類を出発原料とし、これをまず粒子状、粉末状または繊維状に賦形し、次いでこの賦形体から軽質成分を有機溶剤で抽出除去する方法により得られる高軟化点ピッチを、酸素を含む雰囲気中で酸化して不融化物とし、さらに不活性雰囲気下で炭化処理すると、得られる炭化物は均一微細孔を形成することを見出した（平成7年11月24日出願）。今回、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、さらに、上記の高軟化点ピッチはそれ自体に成型性および自己焼結性を持ち、この高軟化点ピッチの不融化物をフィラーとし、高軟化点ピッチをバインダーとして両者を混合することによ

り、高軟化点ピッチがフィラーの周囲に付着した成型体が容易に得られること、および、この成型体を上記と同様に不融化、炭化処理すると、バインダー部分とフィラー部分が同じ均一な微細孔を形成することを見出し本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、第一の発明の要旨は、H/C原子比が0.8~1.2の範囲にある重質油から得られる温度勾配法軟化点が180℃以上、300℃までの加熱減量が5重量%以下であって、BTX溶剤不溶分を実質的に含まない高軟化点ピッチを不融化した不融化物をフィラーとし、H/C原子比が0.8~1.2の範囲にある重質油から得られる温度勾配法軟化点が180℃以上、300℃までの加熱減量が5重量%以下であって、BTX溶剤不溶分を実質的に含まない高軟化点ピッチをバインダーとして使用し、成型して成型体とし、これを不融化、炭化することにより得られる、窒素吸着を用いたBET法による比表面積が300m<sup>2</sup>/g以上であり、かつ、中心細孔径が10Å以下の均質な炭素で構成された均一微細孔を持つ多孔質炭素成型体に存し、そして第二の発明の要旨は、H/C原子比が0.8~1.2の範囲にあり、BTX溶剤不溶分を実質的に含まない重質油、または該重質油から軽質成分を留去して得られる温度勾配法軟化点が150℃以下であって、BTX溶剤不溶分を実質的に含まない低軟化点ピッチを出発原料とし、該出発原料を径100μ以下の粒子状、粉末状または繊維状に賦形して賦形体とする第1工程と、この賦形体をその少なくとも10重量%は不溶分として残存せしめ得る有機溶剤と接触させることにより軽質成分を抽出し、温度勾配法軟化点が180℃以上で、かつ300℃までの加熱減量が5重量%以下であり、BTX溶剤不溶分を実質的に含まない賦形された高軟化点ピッチとする第2工程と、この賦形された高軟化点ピッチを、酸素を含む雰囲気中で不融化処理して不融化物フィラーを得る第3工程と、この不融化物フィラーに、第2工程で得られた高軟化点ピッチと同様にして製造された高軟化点ピッチを、不融化物フィラーと高軟化点ピッチの混合総重量に対する高軟化点ピッチの量が20~70重量%となるように混合した後、必要に応じて粉碎して、高軟化点ピッチをバインダーとする成型原料を得る第4工程と、この成型原料を成型し、中心部から外表面までの最短距離が5mm以下の成型体を得る第5工程と、この成型体を、酸素を含む雰囲気中で不融化処理して、フィラー部分、バインダー部分のいずれをも不融化状態とする第6工程と、この不融化された成型体を不活性雰囲気中で焼成、炭化する第7工程からなることを特徴とする均一微細孔を持つ多孔質炭素成型体の製造方法に存する。

【0011】なお、本発明でいうBTX溶剤とはベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンのような芳香族系溶剤を示す。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

（出発原料）本発明の出発原料においては、H/C原子比が0.8~1.2の範囲であることが必要である。H/C原子比が0.8より小さいもの、すなわち芳香族性が高く、脂肪族側鎖が非常に少ないものでは、第3工程および第6工程の不融化時に酸素の取り込み速度が遅いため、賦形体および成型体の内部までの十分な不融化、さらには後述するような不融化物中の酸素濃度がほぼ飽和する程度までの過不融化を行おうとする場合には、表面ではすでに酸化消耗が著しく速い状態になり目的物の回収率が下がるので非効率的であり、また酸素の取り込み量が少ない場合には、第7工程の炭化時に成型体内部での溶融が起こったり、また大きな比表面積の生成、すなわち多数の気孔生成が困難になる。逆に、H/C原子比が1.2より大きいもの、すなわち芳香族性が低く、脂肪族性の非常に高いものでは、第2工程の軽質成分の抽出時に回収率が著しく低くなる上、第3工程および第6工程の不融化においても酸素の取り込みよりも分解による脱離が多くなるため、やはり目的物の回収率が低くなる。

【0013】また、出発原料はBTX溶剤に不溶の成分を実質的に含まない、すなわち、JISに規定されているような一般的な不溶分測定法で測定したときの不溶分の値が1重量%以下であることが重要である。これは、BTX溶剤に不溶な成分が存在すると、出発原料をマイクロオーダーの粒子状、粉末状または繊維状に賦形する際の障害になるばかりでなく、これらBTX溶剤に不溶な成分は熱重合等によって生成した分子量の大きい、すなわち縮合芳香族環数の大きい成分であるため、これが多量に含まれていると、不融化時に取り込まれる酸素の量が低下し、ひいては気孔生成の低下、または収率の低下を招くことになる。これは、重質油やピッチ類の不融化では、酸化反応が分子のエッジ部分から起こり内部は酸化され難いため、縮合芳香族環数が大きいと当然分子のエッジ部分に相当する酸素の量は分子全体から見ると小さな値になるからである。

【0014】さらに、本発明の方法では、第1、第2工程を経て得られる高軟化点ピッチをバインダーとして使用するため、出発原料に多量のBTX溶剤不溶分が含まれていると、これから得た高軟化点ピッチも当然BTX溶剤不溶分を含み、このことから、バインダーが均一に混合されない、または不融化物に均一に付着しない等の問題が起こることになる。

【0015】このような本発明の条件を満たす重質油としては、ナフサを分解してオレフィン類を製造する際に副生する重質油（ナフサ分解副生油）、ガスオイル（軽油留分）を分解してオレフィン類を製造する際に副生する重質油（バイロリシスタール）、石油類の流動接触分解（FCC）時に副生する重質油（デカント油あるいは

FCCスラリー油)等の石油系分解重質油がある。中でも、ナフサ分解副生油はそもそも原料がナフサであるため、硫黄、窒素、酸素等のヘテロ元素含有量が非常に少なく、炭化時の排ガス処理の面からも好適である。

【0016】なお、コールタールのような石炭系重質油の場合、通常は芳香族性がかなり高く(H/Cが小さい)、多量のBTX溶剤不溶分を含むため、そのまま用いることは好ましくないが、BTX溶剤不溶分の分離、除去、あるいは水素化分解等の処理によって本発明の条件に適合するように改質操作を行えば本発明の出発原料として使用可能である。ただしこの場合、改質操作に伴うコストが掛かるので、上記石油系重質油に比較すれば好ましい原料とはいえない。

【0017】本発明の出発原料にはこのような重質油をそのまま使用することもでき、また蒸留操作により軽質成分を除去して得た温度勾配法軟化点が150℃以下の低軟化点ビッチも使用することができる。ここでいう温度勾配法軟化点とは温度勾配のついたアルミ板上に試料ビッチ粉末を置き、これをハケで払い落とし、試料が溶け始めてアルミ板表面に付着する位置を求め、この点のアルミ板の表面温度を軟化点とする方法(測定器:アジア理化器(株)社製、AMK-B2CEFH-3)であり、ビッチの種類、性質によっても異なるが、おおそ、この温度勾配法軟化点は、JISに規定されたR&B法(リング&ボール法)軟化点よりも15~20℃低い値となり、また、ASTMに規定されたメトラー法軟化点よりも25~50℃低い値となる。

【0018】また、後述する第1工程の方法としてエマルジョン化を採用する場合には、上記の重質油をそのままあるいは必要に応じて粘度調整したもの、また低軟化点ビッチの場合には有機溶剤に溶解して溶液状とすることにより粘度を低くしたものを使用することもできる。このエマルジョン化による方法では、エマルジョン化温度における粘度が1,000ポイズ以下であることが好ましい。この場合、本発明で使用されるこれら出発原料はBTX溶剤に不溶の成分を含まないものであるため、溶液とするために用いる有機溶剤にはBTX溶剤が好適であることは言うまでもないが、少なくともこの原料の90重量%以上を溶解することのできる有機溶剤であれば使用可能となる。

【0019】(第1工程)本発明の第1工程は、上記のような特定の原料を径100μ以下の粒子状、粉末状または繊維状に賦形する工程である。

【0020】径を100μ以下にする理由の一つは、次の軽質成分の抽出工程において、抽出が速やかに、かつ均一に起こるようになるためである。径が例えばmmオーダー以上に大きいと、外表面の抽出は速やかに起こるが内部までの抽出に時間がかかるため、抽出時間が不十分であると抽出状態が不均一となる。また一つの理由は、抽出後の不融化工程でも内部まで均一に不融化工態とす

るためである。径が大きい場合、外表面が不融化工態となっても、内部への酸素拡散が遅くなり不均一となる。内部の不融化工態が不十分であるとその後の加熱により溶解、融着を起こしたり、内部まで十分不融化工態しようとすると、表面部分はすでに酸化消費を起こす状態となり、結果として回収率が著しく低下する。

【0021】賦形の方法は粉碎、紡糸またはエマルジョン化等種々の方法を採用し得る。粉碎による場合、本発明の出発原料は温度勾配法軟化点が150℃以下と低いために、粉碎時に発生する熱によって粒子同士が融着することがあるので、冷却しながら粉碎するか、または多量のガスと混合しながら粉碎することが好ましい。

【0022】また、出発原料の温度勾配法軟化点が室温より十分高い、例えば45℃以上である場合には、紡糸によることもできる。本発明で使用する出発原料はBTX溶剤不溶分を実質的に含まないものであるため、その粘度が数百~数千ポイズとなるように加熱すれば、容易に溶解紡糸が可能である。紡糸の方法はノズルから押し出しこれを牽引して細繊維化する長繊維製造法、ノズルから押し出したビッチを遠心力によって細繊維化する遠心紡糸法、ノズルの直下に高速のガスを流しておきその力で細繊維化するメルトブロー法あるいは過流法等の方法を採用し得る。紡糸温度は使用する原料の温度勾配法軟化点より50~70℃程高い温度であればよく、従って温度勾配法軟化点が45~150℃の本発明の低軟化点ビッチの紡糸温度は95~220℃の範囲が好ましい。この温度域は不活性ガス中で一般の有機物が分解、変質する温度域より十分低いため、通常の高軟化点ビッチを原料として製造されるビッチ系炭素繊維の紡糸工程で問題となるような紡糸機内での分解、変質、コーキングという現象が起こらず、安定して紡糸をすることができる。なお、温度勾配法軟化点が比較的低い場合には、ノズル孔から出たビッチ繊維が十分冷却されていないと繊維同士が融着する場合があるが、このような場合にはノズル孔から出て、細繊維化されたビッチ繊維を直接第2工程で使用する有機溶剤中に落とすことにより繊維同士の融着を防止することができる。

【0023】さらに、軟化点が45℃より低いかまたは常温で液状の場合は、賦形の方法としてこのような粉碎や紡糸という手段を採用することはできず、エマルジョン化により行う。エマルジョン化の方法については本発明者等は先に特願平6-331132号において開示している。すなわち、「原料重質油類を、1,000ポイズ以下の粘度の液状の状態において、ただし該原料重質油類が当該状態でない場合は、加熱する手段、または水と相溶せず、かつ原料重質油類を90重量%以上溶解する有機溶剤にて希釈ないし溶解する手段、またはこの両手段の併用によって該原料重質油類の状態を当該状態に調製して、剪断力が付与される攪拌方法により界面活性剤の存在下に水と共に攪拌して、該原料重質油類が直径



100 $\mu$ 以下の微細球状粒子として水中に分散されたエマルジョンとする方法」により賦形することができる。

【0024】この方法の特徴は重質油類、ピッチ類を一旦水中でエマルジョン状態とすることであり、エマルジョン状態にある重質油類がその表面張力で球状になることを利用した賦形方法である。なお、上記エマルジョン化には、上記の「剪断力が付与される攪拌」という方法以外に、最近開発された膜乳化法をも採用し得る。この方法は、均一なミクロンオーダーの細孔を持つガラスまたはセラミックスを乳化膜メディアとし、この乳化膜メディアの一方に分散媒である界面活性剤を含む水を入れ循環あるいは攪拌しておき、乳化膜メディアの反対側から分散質である重質油類、ピッチ類、またはピッチを有機溶剤に溶解、希釈した溶液を圧力差により水中に押し出す方法である。押し出される際に分散質は乳化膜メディアの均一な細孔を通過してくるため、その細孔の大きさに比例した粒子として水中に分散され、従って極めて粒子径分布のシャープなエマルジョン粒子を得ることができる。

【0025】以上のようにして、径100 $\mu$ 以下の粒子、粉末または繊維状の賦形体を容易に得ることができる。なお、賦形体の径が小さすぎて、例えば0.1 $\mu$ に満たない微細粒子が多量に含まれるような状態は、後の不融化、炭化時のハンドリングを考えるとむしろ好ましくないが、上記の方法で得られる賦形体の径は、通常は0.1 $\mu$ 以上である。

【0026】(第2工程)本発明の第2工程は、次の不融化工程において支障無く不融化が進行するために必要な性状を有する粒子、粉末または繊維状に賦形された高軟化点ピッチを得る工程である。すなわち、通常、石油系分解重質油から製造されるピッチの空気雰囲気下における酸化開始温度は140 $^{\circ}$ C～160 $^{\circ}$ C程度であることから、ピッチの軟化点がこの温度より低いと、ピッチの溶融、融着が起これば不融化が困難となる。従って不融化前のピッチの軟化点はこの値より十分高いこと、少なくとも180 $^{\circ}$ C以上、好ましくは200 $^{\circ}$ C以上が必要である。また、ピッチの300 $^{\circ}$ Cまでの加熱減量が5重量%を越えるようなものでは、不融化工程において同じく溶融、融着の問題が起これると同時に、ピッチから有機物が多量に揮発してくる恐れがあり安全面からも好ましいことではない。従って不融化前のピッチの300 $^{\circ}$ Cまでの加熱減量は5重量%以下、好ましくは3重量%以下が必要である。

【0027】このような目的で第2工程では、第1工程で賦形されたものから有機溶剤で軽質成分を抽出するが、使用する有機溶剤は出発原料の少なくとも10重量%は不溶分として残存せしめ得るものであることが必要である。これ以上に溶解性の高い有機溶剤を使用すると、得られる高軟化点ピッチの回収率が低下し、効率が悪くなるばかりでなく、第1工程で賦形した形状が崩れ

る場合があるため好ましくない。

【0028】以上の条件を満足する有機溶剤にはパラフィン系炭化水素類、ケトン類またはアルコール類が挙げられる。パラフィン系炭化水素類としては例えば、*n*-ペンタン、シクロペンタン、*n*-ヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン、イソオクタン等、ケトン類としては例えば、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、ジエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン(MIBK)等、アルコール類としては例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール(IPA)、*n*-ブタノール、sec-ブタノール(SBA)、*n*-ペンタノール、*n*-ヘキサノール、シクロヘキサノール等が挙げられ、これらは単独で、または混合して適当な溶解性に調整した混合溶剤として使用される。

【0029】なお、第1工程でエマルジョン化した場合は、水と相溶しない例えばパラフィン系炭化水素溶剤を単独で用いると、スカム状物が生じ分離が困難となるので、この場合には上記有機溶剤の中の水と均一層を形成するアルコール類、ケトン類の使用が好ましい。

【0030】軽質成分の抽出の方法は特に限定されるものではなく、通常知られている方法を採用すればよい。本発明の場合、原料がすでに100 $\mu$ 以下に賦形されているため、例えば賦形された原料を有機溶剤と共に攪拌し、これを濾過、遠心分離して不溶分を回収するという方法で速やかに抽出される。このとき使用する溶剤量は原料の数倍量から数十倍量の範囲で選択すれば良いが、溶剤の使用量が少ないと抽出される量が限定され十分軟化点が高くないことがあったり、賦形された粒子の径が小さい場合には混合後の流動性が悪くなり抽出操作に支障をきたすことがあるため、通常は3～30倍量程度の溶剤を使用することが望ましい。また、抽出時の温度は室温付近で十分であるが、溶解性を高くするため加温することも可能である。抽出時間も特に限定されないが、通常は数時間以下で十分である。また、沸点の高い溶剤を使用した場合、溶剤の除去およびピッチの乾燥には時間がかかるので、この場合には使用した溶剤を濾過等の方法で十分除去した後、その溶剤よりも溶解性が低く、沸点の低い溶剤で洗浄して、沸点の高い溶剤を除いてから乾燥することも好ましい方法である。なお、抽出操作は1回に限定されるものではなく、抽出、分離という操作を繰り返して行っても良い。

【0031】以上のようにして温度勾配法軟化点が180 $^{\circ}$ C以上、好ましくは200 $^{\circ}$ C以上で、かつ300 $^{\circ}$ Cまでの加熱減量が5重量%以下、好ましくは3重量%以下の高軟化点ピッチを容易に得ることができる。

【0032】本発明の第1工程および第2工程を経て得られる賦形された高軟化点ピッチは、温度勾配法軟化点が180 $^{\circ}$ C以上であり、軟化点という点では炭素繊維用紡糸ピッチと同程度であるにもかかわらず、BTX溶剤

に不溶な成分を含まず加熱減量も少ないという点で炭素繊維用紡糸ピッチと異なっており、このことから、分子量は比較的小さくかつその分布はシャープなものであるということが出来る。また、本発明では従来の高軟化点化後に賦形するという発想から脱却して、先に賦形しその後高軟化点化するという手法を採用しているので、本発明の第1工程、第2工程を通じて従来の高軟化点ピッチの製造において必要であった350℃以上というような高温の加熱処理(熱重合)、あるいは触媒による重合反応を全く使用しないため、経済的に容易に全面光学的に等方性の高軟化点ピッチを得ることが出来る。軟化点が著しく高く、分子量が小さく、かつBTX溶剤不溶分を含まない等方性ピッチという意味では、第2工程で得られるピッチそのものが極めて特異なものであると言うことができ、この特性が後の工程で均一微細孔が容易に、ドラスティックに生成する大きな要因となっていると考えられる。

【0033】(第3工程)本発明の第3工程は、この賦形された高軟化点ピッチを酸素を含む雰囲気下で加熱して酸化し、少なくともその後の加熱で溶融、融着を起こさない程度に不融化された不融化物フィラーを得る工程である。

【0034】本発明の第2工程で得られる賦形された高軟化点ピッチはそもそもBTX溶剤不溶分を含まないものであるが、これを酸素を含む雰囲気、例えば空气中で徐々に加熱すると、140～160℃程度から酸化反応による重量増加が観測されるようになり、それと共にBTX溶剤に不溶な成分およびキノリンに不溶な成分が生成してくる。このとき、BTX溶剤不溶成分が100重量%となっても、キノリン不溶成分がまだ100重量%になっていないものは、後の加熱を伴う工程においてピッチの溶融、融着が発生し、形状変化を起こしたり、気孔の生成に支障をきたす場合がある。本発明者等の知見によれば、後の炭化工程において溶融による形状変化や融着が起こらなくなる点と、不融化物中のキノリン不溶分が100重量%に到達する点がほぼ一致しており、すなわち、溶融も融着も起こさないための不融化に必要な最低条件がほぼこの点に相当し、炭化後の収率もこの点が最も高くなる(以降、この不融化条件を最適不融化条件と言う)。

【0035】従って、第3工程ではBTX溶剤不溶分およびキノリン不溶分が実質的に100重量%に達する条件、すなわち最適不融化条件より厳しい条件で処理すればよい。その不融化方法は酸素を含む雰囲気下で加熱して酸素を取り込ませることができれば特に限定されないが、雰囲気中の酸素濃度によって当然処理条件は異なり、例えば空気雰囲気下の場合には、昇温速度0.1～10℃/min、保持温度250～400℃、保持時間0.1～10時間程度が採用される。

【0036】以上の条件をもって処理すれば、後の加熱

で溶融、融着を起こさない程度に不融化された粒子、粉末または繊維状の不融化物フィラーを得ることが出来る。

【0037】なお、本発明の目的物である成型体とはせずに、粒子、粉末または繊維をそのまま多孔質炭素材料とする場合には、この第3工程で得られる不融化物をそのまま後述する第7工程と同様の条件下で焼成、炭化するか、もしくは後述する過不融化処理を行ない過不融化物とした後に焼成、炭化すればよいが、これらの処理を行なった過不融化物ならびに炭化物を本発明のフィラーとして使用することも可能であることはいうまでもない。ただし、不融化物を使用した場合でも、過不融化物または炭化物を使用した場合でも、成型体を第6工程で過不融化状態とすれば気孔の生成状況には大きな差異はないため、エネルギーコスト的には不融化物を使用することが有利である。

【0038】(第4工程)本発明の第4工程は、この不融化物フィラーに、本発明の第2工程までと同様にして得られた高軟化点ピッチをバインダーとして、不融化物フィラーと高軟化点ピッチの混合総重量に対する高軟化点ピッチの量が20～70重量%となるように配合し成型原料を得る工程である。

【0039】配合の方法は、不融化物フィラーに高軟化点ピッチを混合し、この混合物にBTX溶剤を添加して高軟化点ピッチを溶解、混練した後、この溶剤を含む混合物からBTX溶剤を除去、乾燥する方法、または、高軟化点ピッチをあらかじめBTX溶剤に溶解して溶液としたものを不融化物フィラーに添加、混練し、この溶剤を含む混合物からBTX溶剤を除去、乾燥する方法により実施するのが好ましい。

【0040】不融化物フィラーと高軟化点ピッチを乾式で混合することもできるが、両者共径が100μ以下という微細な粉末状であるため、フィラーの周囲に十分バインダーを付着させることが難しく、混合が不均一な場合、成型体のムラが生じ、その後の加熱でクラックや変形が発生することがあるため十分な注意が必要である。一方、BTX溶剤を用いて高軟化点ピッチを溶解し混合すれば、混合は極めて容易であり、これを乾燥してBTX溶剤を除くことで、不融化物フィラーの周囲にバインダーである高軟化点ピッチが付着した成型原料を容易に得ることができる。

【0041】BTX溶剤による高軟化点ピッチの溶解、フィラーとバインダーの混合、BTX溶剤の除去、乾燥のための設備はいずれも市販の混合機、乾燥機等を採用すれば良く、特別な設備や装置は必要ではない。

【0042】また、高軟化点ピッチを溶解するために添加されるBTX溶剤の量は、高軟化点ピッチ1重量部に対して0.3～10重量部が好ましい。この量よりBTX溶剤が少ないと、高軟化点ピッチのBTX溶剤溶液の粘度が高くなり、混合時に大きな機械力が必要であった



り、混合が不均一となる場合がある。逆に、BTX溶剤が多すぎても、フィラーがバインダー溶液中に沈降した状態となるため混合が不均一となったり、また、BTX溶剤の除去、乾燥時に多量の熱エネルギーを必要とするため好ましくない。

【0043】不融化物フィラーに配合する高軟化点ピッチの量は、不融化物フィラーと高軟化点ピッチの混合総重量の20～70重量%、好ましくは30～60重量%である。高軟化点ピッチの配合量が20重量%より少ないと、成型後および不融化、炭化後の強度が低くなるため、取り扱い時の破壊等の問題が起こることがあり好ましくない。逆に、高軟化点ピッチの配合量が70重量%よりも多いと成型体の不融化時に内部が溶融、膨張し成型体に変形することがあるためやはり好ましくない。

【0044】なお、高軟化点ピッチの配合量、BTX溶剤の使用量、さらには混合、混練機、乾燥機の種類等によっては、混合物に一部塊状部分ができることがあるが、これらは成型時の金型への充填操作や充填物の均一性の障害になることがあるため、成型前にこれらの塊状部分を粉碎、解砕しておくことが好ましい。

【0045】(第5工程)本発明の第5工程は、第4工程で得られた成型原料を成型し、径または厚さが10mm以下のペレット状、粒状、または板状等の成型体を得る工程である。成型の方法は、加圧成型法、またはBTX溶剤を添加しながら造粒した後に乾燥する方法、もしくは押し出し成型等が採用できる。

【0046】加圧成型による場合、本発明の第4工程で得られた成型原料はフィラーの周囲にバインダーが付着したものであるため、そのまま加圧することで容易に成型体とすることができる。成型の方法は通常知られている方法を採用すればよく、たとえば、径が10mm以下の金型に所定量の成型原料を入れ、ピストンまたはパンチで加圧する方法が採用される。この時の成型圧力は、0.1～数t/cm<sup>2</sup>程度であるが、フィラーの周囲には十分バインダーが付着しているため、それほど大きな圧力は必要とせず、1.0t/cm<sup>2</sup>以下で十分である。また、成型時の温度は常温付近でよい。加熱することもあるが、バインダーの軟化点は180℃以上であるため、この軟化点より低い温度ではバインダーを流動化させることはできず、あまり効果はない。

【0047】また、金型を使わず造粒法によって粒状物を得ることも可能である。本発明の場合、バインダーである高軟化点ピッチがBTX溶剤に可溶であるため、BTX溶剤を造粒用液体として用いることができ、たとえば、不融化物フィラーと高軟化点ピッチを回転パン型造粒機に入れ、これを回転しながらBTX溶剤を徐々に加えるという方法により粒状化できる。この方法では高軟化点ピッチが、造粒操作中には造粒用バインダーとして作用し、得られた粒状物を乾燥してBTX溶剤を除いた場合には粒状物のバインダーとして、さらには、不融

化、炭化時のバインダーとして作用するため、特に別の造粒用バインダーを用いる必要はない。さらに、不融化物フィラーと高軟化点ピッチにBTX溶剤を加えてペースト状とし、押し出し成型法により成型することも可能である。なお、これらBTX溶剤を使用して成型する造粒法または押し出し成型法の場合には、本発明の第4工程と第5工程とを同時に行うこともできる。

【0048】また、この第5工程で得られる成型体の径または厚さは10mm以下であること、すなわち成型体の中心部から外表面までの最短距離は5mm以下であることが必要である。成型体の径または厚さがこれより大きいと、次の成型体の不融化工程において成型体内部までの不融化が困難となり、内部が十分不融化されていないと、炭化時に溶融、変形が起こったり、内部に気孔が生成しない部分が残る、気孔の不均一な成型体となるため好ましくない。これら、粒状物の粒子の大きさや強度は用いる高軟化点ピッチの配合量と、BTX溶剤の使用量を選択することにより調整可能である。

【0049】(第6工程)本発明の第6工程は、第5工程で得られた成型体を酸素を含む雰囲気中で不融化处理して、フィラー部分およびバインダー部分のいずれをも不融化状態、好ましくは過不融化状態とする工程である。

【0050】一般に、強度に注目して製造されるピッチ系炭素繊維の不融化条件は、不融化物中のBTX溶剤不溶およびキノリン不溶分が実質的に100重量%に達する条件、すなわち第3工程で記載した最適不融化条件が好ましいといわれている。しかしながら、本発明の場合、最適不融化条件による不融化物を次の第7工程で炭化すると、炭化温度が600～800℃という狭い温度範囲ではある程度大きな比表面積を有する炭化物が得られるが、これよりも炭化温度が低い場合や逆に高い場合には、得られる炭化物の比表面積が急激に小さくなる。一方、最適不融化条件よりも過酷な条件で処理した場合、すなわち、最適不融化条件では不融化物中の酸素濃度がまだ増加途中であるが、最適不融化条件よりも高温、長時間の条件を採用し過不融化すると、不融化物の収率は徐々に低下するものの、ある条件以上では不融化物中の酸素濃度がほぼ一定になる。この酸素濃度が飽和した状態の過不融化物を炭化した場合には、500℃以上から、取り込まれた酸素が脱離するとともに多数の気孔が生成し、炭化物は十分大きな比表面積を有するようになり、この比表面積は1,100℃という高温まで維持されるようになる。

【0051】従って、広い炭化温度範囲で十分大きな比表面積を持つ成型体を得るには、この第6工程では、単に最適不融化条件で不融化するよりも、BTX溶剤不溶およびキノリン不溶分が実質的に100重量%に達するよりも厳しく、かつ、該処理物中の酸素濃度が飽和する以上の条件で処理し、フィラー部分およびバインダー

部分のいずれをも過不融化石態とすることが好ましい。

【0052】この不融化石の方法は特に限定されるものではなく、操作上は本発明の第3工程において高軟化点ビッチの賦形体を不融化石とする際に採用される条件とはほぼ同じ範囲、すなわち空気雰囲気下、昇温速度0.1～10℃/min、保持温度250～400℃、保持時間0.1～10時間程度が採用され、この際、過不融化石態とするには、保持温度や保持時間を調節することにより実施できる。

【0053】また、本発明の第6工程を経て得られる不融化石あるいは過不融化石成型体の比表面積は、処理条件の如何にかかわらず、粒子、粉末または繊維の外表面積に相当する面積しか観測されない。このことは、この不融化石段階で気孔が生成しているわけではないことを示している。

【0054】(第7工程)本発明の第7工程は、第6工程で不融化石された成型体を不活性雰囲気中で焼成し、炭化する工程である。

【0055】炭化方法は不活性雰囲気中で加熱するという通常の方法で良いが、炭化温度は前記の通り第6工程における不融化石条件によって異なり、最適不融化石条件で不融化石した場合の炭化温度は600～800℃、最適不融化石条件以上で十分に過不融化石した場合の炭化温度は500～1,100℃の範囲が選択される。本発明の方法ではこの温度範囲の時に大きな比表面積、すなわち多量の微細孔が得られる。

【0056】例えば、ナフサ分解副生油を出発原料として第1～6工程を経て得られた過不融化石の成型体を窒素雰囲気中、10℃/minで昇温し、所定温度で1時間保持する方法により炭化したものについて、液体窒素温度での窒素吸着によるBET法比表面積を測定してみると、炭化温度400℃では小さな比表面積しか観測されないが、温度をわずかに100℃高くして500℃とすると非常に大きな比表面積が観測されるようになる。また、炭化温度1,100℃ではやはり大きな比表面積が観測されるが、さらにわずかに100℃高い1,200℃で炭化すると小さな比表面積しか観測されなくなる。また、酸素濃度が飽和していない不融化石を炭化した場合でも、同様に、炭化温度600～800℃の範囲において大きな比表面積が観測される。すなわち、本発明の方法では気孔の生成、消滅がきわめてドラスティックであり、炭化条件のわずかな変化で比表面積が大きく変化する。このことは、本発明の多孔質炭素成型体中の気孔が極めて均一であることを裏付けるものであると考えられる。

【0057】なお、本発明でいう気孔の生成、消滅とは、液体窒素温度で窒素の吸着が起こるかどうかによって判定するものであり、窒素分子が入り込めないような極めて微細な気孔の存在を否定するものではない。例えば、上記の炭化温度による比表面積のドラスティックな

変化は、炭化温度を1,100℃から1,200℃へと高くした時、1,100℃で存在していた“窒素分子が入り込めるような気孔”のほとんどが、一挙に“窒素分子が入り込めないような極めて微細な気孔”に変化した結果であると解釈することもできる。

【0058】本発明の第7工程における炭化温度以外の他の条件、すなわち昇温速度、保持時間等は通常用いられる範囲で十分である。ただし、一般的に知られているように、昇温速度は使用する炭化炉の形式によって実現できる範囲が異なるため、バッチ式の炭化炉を使用する場合には1℃/min～100℃/min程度が、また連続式の炭化炉を使用する場合には10℃/min～1,000℃/min程度の昇温速度が採用され、保持時間は1分～10時間程度が採用される。

【0059】本発明の方法で得られる多孔質炭素成型体は液体窒素温度下の窒素吸着によるBET法比表面積が300m<sup>2</sup>/g以上であり、窒素の吸着等温線からHK法(Horvath-Kawazoe法)で解析した細孔径はその殆どが10Å以下に集中している。

【0060】なお、本発明の方法で生成する気孔のように微細な分子サイズの気孔についてはまだ細孔径、細孔分布、細孔容積を正確に測定する方法が確立されておらず、測定の方法、解析の手法等によってその値が相当大きく変わる場合が多い。従って、分子サイズレベルの気孔の評価はそれぞれの用途毎に実用特性を評価すべきであるが、現実には通常窒素(分子サイズ、長径=4.1Å、短径=3.0Å、特開平4-13288号に記載された値)等の吸着特性から特定解析手法に従って気孔を評価する方法が採用されており、材料の基本特性、あるいは製造法や条件による基本特性の変化等を知る上ではこうした評価方法で十分であると考えられている。

【0061】以上のような方法と条件を採用して本発明の方法を実施すれば、均質な炭素で構成され、かつ、均一な微細孔を持つ多孔質炭素成型体を容易に効率よく製造することができる。

【0062】また、本発明の方法によれば、全く気孔の存在しない炭素材料またはその成型体をも製造することが可能であり、この意味では本発明は均一微細孔の生成を意図的にコントロールする一つの“ポロシティーコントロール法”を提供するものであるということもできる。

【0063】

【実施例】以下、参考例、実施例、比較例によりさらに詳細に本発明を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、参考例、実施例、比較例中の%は特に指定がない限り重量%を示す。

【0064】参考例1

ナフサを分解してオレフィン類を製造する際に副生する重質油(ナフサ分解副生油)を減圧蒸留して温度勾配法

軟化点71℃の低軟化点ピッチを得た。このもののナフサ分解副生油に対する収率は73%であった。またこのピッチの性状はキシレン不溶分0%、キノリン不溶分0%、熱天秤で測定した300℃までの加熱減量17.9%、元素分析値はC92.9%、H7.0%、S0.02%、H/C原子比0.90であった。

【0065】このピッチを径(D)0.25mm、長さ(L)0.75mm(L/D比=3)のノズルを装着した溶融紡糸機に入れ、紡糸温度135℃、吐出圧力5kg/cm<sup>2</sup>・Gで吐出し、ノズル下部に設置したエアースUCKAで引き取り、繊維径20μmの低軟化点ピッチ繊維を得た。

【0066】次にこの低軟化点ピッチ繊維200gをアセトンとSBAの混合溶剤(アセトン/SBA容量比=20/80)4,000mlの中に入れマグネティックスターラーで1時間攪拌した。その後、この混合物をG-4グラスフィルターで濾過して溶剤可溶分を除き、得られた不溶分を再度新しい混合溶剤4,000mlの中に入れて1時間攪拌した。これを同じグラスフィルターで濾過し、メタノールで3回洗浄した後、固形物を減圧乾燥機に入れ、30℃で5時間乾燥し、軽質成分を除去した高軟化点ピッチを得た。

【0067】得られた高軟化点ピッチの収率は低軟化点ピッチ繊維に対して58%であり、その性状は温度勾配法軟化点216℃、キシレン不溶分0%、キノリン不溶分0%、300℃までの加熱減量2.1%、元素分析値はC92.8%、H7.1%、S0.03%、H/C原子比0.91であった。このものを走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、繊維径は抽出前とほぼ同じであるが、長さが数十μに切断された繊維状粉末であった。

【0068】ついで、この高軟化点ピッチ繊維の粉末を空气中、昇温速度0.5℃/minで加熱し、195~355℃の所定温度で1時間保持することにより不融化处理し、さらにこの不融化物を窒素気流中、昇温速度10℃/minで加熱し、1,000℃で1時間保持することにより炭化した。不融化物の収率と性状ならびに炭化物の収率と外観を表1に示す。なお、収率は軽質成分抽出後の高軟化点ピッチ繊維を基準とした。

【0069】表1より不融温度215℃以下のものでは炭化時に溶融して繊維形状を維持できず、また、不融温度235℃の場合は繊維形状はとどめているものの繊維同士が融着を起こし塊状になるので、繊維が融着することなく炭化できる最低の不融温度は255℃であり、繊維強度を目的とする場合にはこの条件が最適不融条件となることがわかる。

【0070】また、不融化物の性状変化を見ると、最適不融条件の時に丁度キノリン不溶分が100%に到達しているが、酸素濃度はまだ増加の途中であり、不融温度300℃程度まで増加し、300℃以上ではほぼ飽和

することがわかる。

【0071】次に、得られた炭化物について直読式表面積測定装置、MONOSORB(MS-8型、QUANTACHROME社製)を用い、ASTM法(Draft Proposal 7-18-76, Revision 2 4-6-81)に従って液体窒素温度における窒素吸着量からBET法比表面積(SA(BET))を測定した。その結果も表1に示す。同表から、最適不融条件(255℃)では非常に小さな比表面積しか観測されず、窒素が吸着するような気孔は殆ど存在しないが、不融温度を高くして過不融状態にしたもの、すなわち不融化物中の酸素濃度がほぼ飽和する条件(295℃)以上では大きな比表面積が観測され、微細な気孔が生成していることがわかる。

【0072】また、不融温度255℃および355℃で得た炭化物について、吸着等温線測定装置BELSORP-28SA型(日本ベル(株)製)を用いて液体窒素温度での吸着等温線を測定し、このデータからLangmuir法による比表面積(SA(Lang))を求めた。その結果を表1に合わせて示す。吸着等温線から求めた比表面積は不融温度255℃ではやはり1m<sup>2</sup>/g以下であり、窒素が吸着するような気孔は生成していないことが再確認された。また、不融温度355℃のものでは688m<sup>2</sup>/gという大きな値が確認された。

【0073】これらのLangmuir法による比表面積の値はMONOSORBを用いたBET法とは異なる値となったが、微細な気孔の比表面積測定の場合、測定法の違い、比表面積の計算を行う際に使用する理論計算式の違いが得られる値に大きく影響することは周知のことである。本発明の効果を検証するにはいずれの方法でも良いと判断されたが、実施例では主にBET法により測定し、部分的にLangmuir法により測定した。

【0074】なお、上記のような炭化処理をする前の不融化物の比表面積は、いずれの不融条件を採用したときも0.2~0.4m<sup>2</sup>/g程度であり、これは繊維径と長さから計算される外表面積とほぼ同等の値であった。従って不融化時点では気孔は生成していなかったと考えられる。

【0075】また、不融温度を355℃として得た炭化物の液体窒素温度における窒素の吸着脱着等温線を図1に示す。同図から、相対圧(P/Ps、P:測定温度における窒素の吸着平衡圧、Ps:測定温度における窒素の飽和蒸気圧)が非常に小さい領域で殆どの吸着が起こっていること、すなわち同炭化物には分布のシャープな非常に微細な気孔が存在することがわかる。なお、図1では吸着時の等温線(丸)と脱着時の等温線(点)に若干のヒステリシスが認められる。このようなヒステリシスは非常に微細な気孔の測定においてしばしば観測されるものであり、その原因については明確にされていないが、このことが均一微細孔の生成を否定するものではない。

【0076】また、このデータからHK法(Horvath-Kawazoe法)に従って細孔分布を計算したところ、この炭素材料の気孔は中心細孔径が約6Åであり、シャープな\*

\*分布をした均一微細孔であることが確認された。

【0077】

【表1】

表1

不融温度 ℃	不融化物の収率と性状						炭化物の収率と性状			
	収率 wt%	不溶分 wt%		元素分析値 wt%			収率 wt%	外観	比表面積 m <sup>2</sup> /g	
		キシレン	キシレン	C	H	O			SA (BET)	SA (Lang)
195	103	69	0	86.7	6.2	7.1	—	炭化時に熔融	—	—
215	108	100	33	—	—	—	—	炭化時に熔融	—	—
235	102	100	75	78.4	4.5	17.1	63	繊維同士が融合	0.2	—
255	100	100	100	—	—	—	64	良好	0.3	0.4
275	98	100	100	71.2	3.1	25.7	80	良好	5.8	—
295	91	—	—	—	—	—	58	良好	320	—
315	90	—	—	68.5	2.3	28.2	53	良好	368	—
335	82	—	—	—	—	—	48	良好	382	—
355	77	—	—	68.5	2.0	29.5	44	良好	377	688

#### 【0078】実施例1

参考例1で不融温度を355℃として得た不融化物に、同じく参考例1で溶剤抽出によって得た高軟化点ビッチの繊維状粉末を、不融化物と高軟化点ビッチの混合総重量に対する高軟化点ビッチの量が、0、20、30、40、60、80、および100%となるように混合し、合計量を10gとした。十分混合した後、これにキシレン6mlを加え高軟化点ビッチを溶解、混練し、次いで、60℃で減圧乾燥して混合物からキシレンを除去した後、乳鉢で軽く粉碎して全量が35メッシュ以下の成型原料を得た。

【0079】この成型原料を径3mmの金型を備えたペレットタイザー(岡田精工(株)N-30型)で成型し、径3mm、長さ約3mmの円柱状ペレットの成型体を得た。

【0080】次いで、この成型体を空气中、昇温速度0.5℃/minで355℃まで昇温し、この温度で1時間保持することにより不融化した。この不融化条件は、※

※参考例1から明らかなように、高軟化点ビッチが十分酸素を取り込んで過不融化状態となる条件である。

【0081】次に、この成型体の過不融化物を窒素気流中、昇温速度10℃/minで昇温し、1,000℃で1時間保持することにより炭化した。得られた炭化物の外観、収率ならびに参考例1と同様にして測定したBET法比表面積(SA(BET))を表2に示す。

【0082】同表より、不融化物単独では成型不能であること、高軟化点ビッチの配合比が80%以上では不融化時に内部が溶融して膨れ、成型体の形状を維持できなかったこと、また、内部の溶融が発生した物では比表面積の値が著しく小さくなることがわかる。さらには、高軟化点ビッチの配合比が20~60%の範囲で得た炭化物の場合には、参考例1と同様に大きな比表面積が得られることがわかる。

【0083】

【表2】

表2

配合比 (wt%)		成型体に対する 炭化物収率 (wt%)	炭化後の外観	比表面積 SA(BET) (m <sup>2</sup> /g)
過不融化物	高軟化点ビッチ			
100	0	(成型不能)	—	—
80	20	39	良好	396
70	30	39	良好	385
60	40	40	良好	390
40	60	37	良好	389
20	80	46	不融化時に膨れ	12
0	100	47	不融化時に膨れ	—

#### 【0084】比較例1

実施例1で得た高軟化点ビッチの配合比が20~60%の成型体を、不融化せずそのまま実施例1と同じ条件で炭化して、炭化物を得た。得られた炭化物の外観、収率ならびに参考例1と同様にして測定したBET法比表面積(SA(BET))を表3に示す。

【0085】同表より、成型後に不融化しなかった場合の炭化物の比表面積は著しく小さい値となることがわかる。

【0086】

【表3】

表 3

配合比 (wt%)		成型体に対する 炭化物収率 (wt%)	炭化後の外観	比表面積 SA(BET) (m <sup>2</sup> /g)
過不融化物	高軟化点ピッチ			
80	20	48	良好 やや膨れ、融着 溶解、形状崩れ	0.2
60	40	43		0.2
40	60	39		1.1

## 【0087】参考例2

参考例1で得た径20μmの低軟化点ピッチ繊維から、抽出溶剤としてn-ペンタノールを用いる以外は参考例1と同じ方法で抽出、メタノール洗浄、乾燥して高軟化点ピッチの繊維状粉末を得た。このものの収率は低軟化点ピッチ繊維に対して51%であり、その性状は温度勾配法軟化点232℃、キシレン不溶分0%、キノリン不溶分0%、300℃までの加熱減量1.8%、元素分析値はC92.8%、H7.1%、S0.02%、H/C原子比0.91であった。

【0088】ついで、この高軟化点ピッチの繊維状粉末を空气中、昇温速度0.5℃/minで加熱し、255℃、305℃、355℃、395℃の所定温度で1時間保持することにより不融化处理し、さらにこの不融化物を窒素気流中、昇温速度10℃/minで加熱し、1,000℃で1時間保持することにより炭化した。不融化物の収率と性状ならびに炭化物の収率と性状を表4に示す。

\*す。得られた炭化物の比表面積については参考例1と同様にBET法比表面積(SA(BET))およびLangmuir法比表面積(SA(Lang))を測定した。

【0089】不融化温度を255℃としたものを1,000℃で炭化すると、比表面積は小さく気孔の生成は殆ど認められないが、不融化温度を305℃、355℃、395℃と高くしたものでは大きな比表面積が観測され、微細な気孔が生成していることがわかる。

【0090】なお、不融化温度305℃および355℃の吸着等温線は図1と同様、相対圧(P/Ps)の低いところで殆どの吸着が起こっているものであり、また、そのデータからHK法によって細孔分布を計算すると、いずれも細孔径の中心が約6Åにあるシャープな分布をした気孔であることが確認された。

【0091】

【表4】

表 4

不融化温度 ℃	不融化物の収率と性状						炭化物の収率と性状			
	収率 wt%	不溶分 wt%		元素分析値 wt%			収率 wt%	外観	比表面積 m <sup>2</sup> /g	
		キシレン	キノリン	C	H	O			SA(BET)	SA(Lang)
255	103	100	100	—	—	—	81	良好	0.2	0.5
305	93	—	—	68.2	2.2	29.6	51	良好	371	539
355	77	—	—	67.7	2.0	30.3	40	良好	385	638
395	38	—	—	—	—	—	17	良好	398	—

## 【0092】実施例2

参考例2で不融化温度を355℃として得た不融化物7gに同じく参考例2で得た高軟化点ピッチ3gを混合し、これにキシレン3mlを加えて高軟化点ピッチを溶解、混練した。これを実施例1と同様に60℃で減圧乾燥後、乳鉢で粉砕して35メッシュ以下の粉末状の成型原料を得た。さらに、このものを実施例1と同じベレタイザーで成型して径3mm、長さ約3mmの円柱状ベレットの成型体を得た。

【0093】次いで、この成型体を空气中、昇温速度0.5℃/minで昇温し、255℃、305℃および355℃の所定温度で1時間保持することにより不融化し、この不融化された成型体を実施例1と同様に炭化温度1,000℃で炭化して、炭化物を得た。得られた炭

化物の外観、収率ならびに参考例1と同様に測定したBET法比表面積(SA(BET))を表5に示す。

【0094】同表より、成型体の不融化温度を255℃としたものを1,000℃で炭化すると、成型体全体としての比表面積が小さくなること、過不融化状態とした場合には、その比表面積は参考例2に示した繊維状炭素粉末の比表面積とほぼ同等になることがわかる。なお、不融化温度355℃で得た炭化物については、参考例1と同様にしてLangmuir法による比表面積(SA(Lang))を測定したところ650m<sup>2</sup>/gであった。

【0095】また、同炭化物の液体窒素温度における窒素の吸着脱着等温線を図2に示す。同図から、得られた成型体は、相対圧(P/Ps)が非常に小さい領域で殆どの吸着が起こっていること、すなわち分布のシャープ

な非常に微細な気孔が生成していることがわかる。なお、図2は参考例1の図1と殆ど同様の吸着脱着等温線を示しており、このことから粉末状態でも本発明の方法に従って得た成型体の場合でも殆ど同様の気孔が生成していることがわかる。このデータから参考例1と同様に\*

表5

成型体の不融化温度 (℃)	成型体に対する 炭化物収率 (wt%)	炭化後の外観	比表面積 SA(BET) (m <sup>2</sup> /g)
255	4.9	良好	264
305	4.6	良好	368
355	3.8	良好	386

## 【0097】実施例3

参考例2で不融化温度を255℃として得た不融化物7gに同じく参考例2で得た高軟化点ピッチ3gを混合し、これにキシレン3mlを加え高軟化点ピッチを溶解、混練した。これを実施例1と同様に60℃で減圧乾燥後、乳鉢で粉碎して35メッシュ以下の粉末状の成型原料を得た。さらに、実施例1と同じペレット化で成型して径3mm、長さ約3mmの円柱状ペレットの成型体を得た。次いで、この成型体を空气中、昇温速度0.5℃/minで昇温し、355℃で1時間保持することにより不融化し、この不融化された成型体を実施例1と同様に1,000℃で炭化して、炭化物を得た。得られた炭化物の外観は良好であり、成型体に対する炭化物収率は3.9%、BET法比表面積(SA(BET))は393m<sup>2</sup>/g、Langmuir法比表面積(SA(Lang))は688m<sup>2</sup>/gであった。

【0098】また、同炭化物の液体窒素温度における窒素の吸着脱着等温線を図3に示す。同図から、得られた成型体は、絶対圧(P/Ps)が非常に小さい領域で殆どの吸着が起こっていること、すなわち分布のシャープな非常に微細な気孔が生成していることがわかる。なお、図3は参考例1の図1ならびに実施例2の図2と殆ど同様の吸着脱着等温線を示しており、このことから同炭化物には分布のシャープな微細孔が生成していることがわかる。

【0099】また、このデータから参考例1と同様にし※

表6

配合比 (wt%)		成型体に対する 炭化物収率 (wt%)	炭化後の外観	比表面積 SA(BET) (m <sup>2</sup> /g)
過不融化物	高軟化点ピッチ			
80	20	3.9	良好、やや脆い	411
70	30	3.8	良好	381
60	40	3.7	良好	368
40	60	3.6	良好	384

## 【0103】参考例3

参考例2でn-ペンタノールで抽出して得た高軟化点ピッチ繊維を空气中、昇温速度0.5℃/minで355℃まで加熱し、355℃で1時間保持することにより不融

\*してHK法によって細孔分布を計算したところ約6Åに細孔径の中心があるシャープな分布をした気孔であることが確認された。

【0096】

【表5】

※てHK法によって細孔分布を計算したところ約6Åに細孔径の中心があるシャープな分布をした気孔であることが確認された。

## 【0100】実施例4

参考例1で不融化温度を355℃として得た過不融化物に同じく参考例1で溶剤抽出によって得た高軟化点ピッチの繊維状粉末を所定の比率で加え、合計量を10gとした。十分混合した後、これにキシレン6mlを加え高軟化点ピッチを溶解し、混練した。次いで、60℃で減圧乾燥して混合物からキシレンを除去した後、乳鉢で軽く粉碎して全量が60メッシュ以下の成型原料を得た。この成型原料を内径6mmの金型を用い、総荷重133kgで成型し、径6mm、長さ約6mmの円柱状ペレットの成型体を得た。次いで、この成型体を空气中、昇温速度0.5℃/minで355℃まで昇温し、この温度で1時間保持することにより不融化した。この不融化条件は参考例1から明らかなように、高軟化点ピッチが十分酸素を取り込んで過不融化状態となる条件である。

【0101】次に、この成型体の過不融化物を窒素気流中、昇温速度10℃/minで昇温し、1,000℃で1時間保持することにより炭化した。得られた炭化物の外観、収率ならびにBET法比表面積(SA(BET))を表6に示す。加圧成型による成型体でも実施例1と同様に大きな比表面積が得られることがわかる。

【0102】

【表6】

化し、さらにこの不融化物を窒素気流中、昇温速度10℃/minで加熱し、400～1,500℃で1時間保持することにより炭化した。得られた炭化物の元素分析、BET法比表面積(SA(BET))およびLangmuir法比



表面積 (SA (Lang)) を表7に示す。

【0104】同表の結果から、窒素吸着で測定される気孔は炭化温度が400℃を越えた時点から急激に生成し、1,100℃を越えた時点で急激に消滅することがわかる。また、BELSORP-28SA型により測定した吸着等温線の結果から、炭化温度600～1,100℃

表7

炭化温度 ℃	元素分析値 (wt%)			比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	
	C	H	O	SA (BET)	SA (Lang)
400	70.2	2.1	27.8	2.2	—
500	79.5	2.0	18.4	373	—
600	90.5	2.0	7.5	380	753
800	96.5	0.6	2.8	390	774
1000	99.4	0.2	0.1	385	638
1100	99.8	0.1	0.0	329	553
1200	—	—	—	5.5	—
1300	—	—	—	0.8	—
1500	—	—	—	0.8	—

#### 【0106】実施例5

参考例2で不融化温度を355℃として得た不融化物7gに同じく参考例2で得た高軟化点ピッチ3gを混合し、これにキシレン3mlを加えて高軟化点ピッチを溶解、混練した。これを実施例1と同様に60℃で減圧乾燥後、乳鉢で粉碎して35メッシュ以下の粉末状の成型原料を得た。このものを実施例1と同じベレタイザーで成型して径3mm、長さ約3mmの円柱状ペレットの成型体を得た。次いで、この成型体を空气中、昇温速度0.5℃/minで昇温し、355℃で1時間保持することにより不融化した。さらに、この不融化された成型体を窒素気流中、昇温速度10℃/minで、400～1,300℃

表8

成型体の不融化温度 (℃)	成型体に対する 炭化物収率 (wt%)	炭化後の外観	比表面積 SA(BET) (m <sup>2</sup> /g)
400	67	良好	8.3
600	44	良好	403
800	39	良好	402
1000	38	良好	386
1150	37	良好	178
1300	37	良好	2.4

#### 【0109】参考例4

参考例1と同じナフサ分解副生油を蒸留して温度勾配法軟化点49℃の低軟化点ピッチを得た。この低軟化点ピッチ70重量部にキシレン30重量部を添加して溶解し、低軟化点ピッチの溶液を調製した。次に、非イオン系界面活性剤(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、花王製エマルゲン985)2%を含む水を分散媒とし、膜乳化試験装置(伊勢化学製)を用い、細孔径4μのマイクロボラスグラスを分散メディアとして、上記低軟化点ピッチの溶液をこの分散メディアを通して分散媒中に押し出すことにより、低軟化点ピッチ溶液が水中に11容量%分散したいわゆるO/W型エマルジョンを

\*0℃のものはいずれも中心径が約6Åのシャープな分布の微細孔をもつ多孔質炭素材料であることが確認された。

【0105】

【表7】

※℃の所定の温度で1時間保持し、炭化物を得た。得られた炭化物の外観、収率ならびにBET法比表面積(SA (BET))を表8に示す。

【0107】同表より、炭化温度が低い場合(400℃)や高すぎる場合(1,150℃、1,300℃)には比表面積が小さくなること、および、炭化温度が600、800、1,000℃で得られた炭化物の比表面積は、参考例3で示した炭化物とほぼ同等に大きなものとなることわかる。

【0108】

【表8】

調製した。

【0110】次に、このエマルジョンを10倍量のSBA中に攪拌しながら徐々に滴下して、低軟化点ピッチ中の可溶成分と溶解のために用いたキシレンを抽出した。この混合液を遠心分離して固形分を得、メタノールで洗浄後、乾燥した。さらに、この固形分を20倍量のn-ペンタノール中に入れて攪拌し、濾過後にメタノールで洗浄して、乾燥し、高軟化点ピッチの球状粒子を得た。このものの低軟化点ピッチに対する収率は48%であった。得られた高軟化点ピッチは平均粒子径が16μであり、その性状は温度勾配法軟化点243℃、キシレン不溶分0%、キノリン不溶分0%、300℃までの加熱減

量1.7%、元素分析値はC92.7%、H7.1%、S0.02%、H/C原子比0.92であった。

【0111】このものを、参考例1と同様に355℃で1時間不融化し、さらに1,000℃で1時間炭化して球状炭素粒子を得た。不融化、炭化時の収率はn-ペンタノール抽出後の高軟化点ピッチ粒子を基準にしてそれぞれ72%、40%であり、得られた炭素粒子のBET法比表面積(SA(BET))は375m<sup>2</sup>/gであった。

#### 【0112】実施例6

参考例4でエマルジョン化により得た球状粒子の不融化物6gに、同じく参考例4で得た高軟化点ピッチの球状粒子4gを混合し、これにベンゼン4mlを加えて高軟化点ピッチを溶解、混練した。その後、実施例1と同様にして60℃で減圧乾燥後、粉碎して35メッシュ以下の成型原料を得た。このものを実施例1と同じベレタイザーで成型して径3mm、長さ約3mmの円柱状ペレットの成型体を得た。

【0113】次いで、この成型体を空气中、昇温速度0.5℃/minで昇温し、355℃で1時間保持することにより不融化し、さらに、実施例1と同様に1,000℃で炭化して、炭化物を得た。得られた炭化物の外観は良好であり、成型体に対する炭化物収率は38%、BET法比表面積(SA(BET))は383m<sup>2</sup>/gであった。

#### 【0114】実施例7

参考例2で不融化温度を355℃として、1,000℃で炭化して得た炭化物7gに同じく参考例2で得た高軟化点ピッチ3gを混合し、これにキシレン3mlを加えて高軟化点ピッチを溶解、混練した。これを実施例1と同様に60℃で減圧乾燥後、乳鉢で粉碎して35メッシュ以下の粉末状の成型原料を得た。このものを実施例1と同じベレタイザーで成型して径3mm、長さ約3mmの円柱状ペレットの成型体を得た。次いで、この成型体を空气中、昇温速度0.5℃/minで昇温し、355℃で1時間保持することにより不融化し、さらに、実施例1と同様に1,000℃で炭化して、炭化物を得た。

【0115】得られた炭化物の外観は良好であり、成型体に対する収率は72%、BET法比表面積(SA(BET))は409m<sup>2</sup>/g、Langmuir法比表面積(SA(Lang))は848m<sup>2</sup>/gであった。また、このデータから参考例1と同様にしてHK法によって細孔分布を計算したところ約6Åに細孔径の中心があるシャープな分布をした気孔であることが確認された。

#### 【0116】比較例2

実施例7で得た円柱状ペレットの成型体を不融化することなく、そのまま実施例1と同じ条件で1,000℃で炭化して、炭化物を得た。炭化物の成型体に対する収率は72%であり、その形状は良好であったが、BET法比表面積(SA(BET))は42m<sup>2</sup>/gと小さなものであった。

#### 【0117】参考例5

参考例2で不融化温度255℃で処理して得た不融化物を参考例3と同様にして窒素気流中、昇温速度10℃/minで加熱し、500～1,000℃の所定温度で1時間保持することにより炭化した。この不融化物の炭化処理では、炭化炉から出てくる排ガスが300℃付近から白く濁ってくると同時に、炉心管出口部分の内部に茶色から黒褐色のタール状物が付着してくることが観測された。また、得られた炭化物の繊維状高軟化点ピッチに対する収率およびBET法比表面積(SA(BET))を表9に示す。同表の結果から、酸素濃度の飽和していない不融化物を炭化した場合、600～800℃という狭い炭化温度範囲では比較的大きな比表面積が観測されるが、それ以下、もしくはそれ以上の温度では比表面積が急激に小さくなっていることがわかる。

#### 【0118】

##### 【表9】

表9

炭化温度 ℃	高軟化点ピッチに対する炭化物収率 (wt%)	比表面積 SA(BET) (m <sup>2</sup> /g)
500	71	59
600	66	328
800	63	298
900	62	185
1000	61	0.2

#### 【0119】実施例8

参考例2で不融化温度255℃で処理して得た不融化物14gに、同じく参考例2で得た高軟化点ピッチの繊維状粉末6gを混合し、これにキシレン6mlを加えて高軟化点ピッチを溶解、混練した。これを実施例1と同様に60℃で減圧乾燥後、乳鉢で粉碎して20メッシュ以下の粉末状の成型原料を得た。さらに、このものを実施例1と同じベレタイザーで成型して径3mm、長さ約3mmの円柱状ペレットの成型体を得た。次いで、この成型体を空气中、昇温速度0.5℃/minで昇温し、255℃で1時間保持することにより不融化し、さらにこの不融化物を窒素気流中、昇温速度10℃/minで昇温し、600℃、800℃および1,000℃の各温度で1時間保持することにより炭化した。

【0120】得られた炭化物の成型体に対する収率およびBET法比表面積を表10に示す。同表から、フィラーの不融化、成型体の不融化をいずれも255℃で行い酸素濃度の飽和していない不融化物を炭化した場合、炭化温度600～800℃では大きな比表面積が観測されるが、炭化温度1,000℃では比表面積が減少することがわかる。従って、より広い炭化温度範囲で大きな比表面積を持つ炭化物を得るには、成型体を過不融化状態とする方が好ましいことがわかる。

#### 【0121】

【表10】

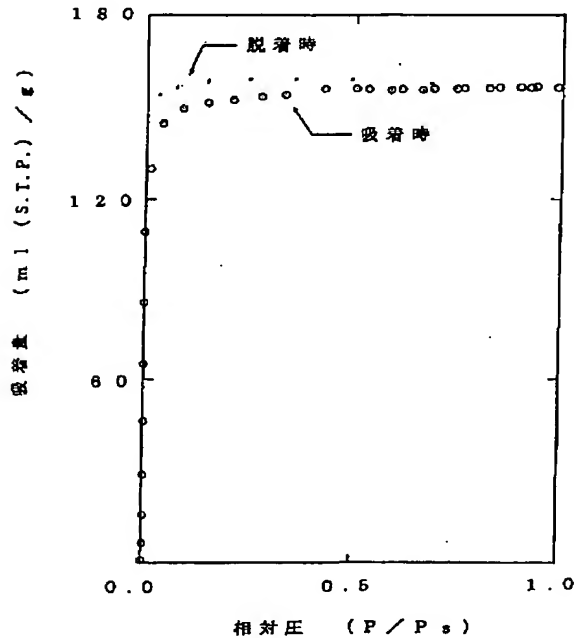
表 10

炭化温度 ℃	成型体に対する 炭化物収率 (wt%)	比表面積 SA(BET) ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
600	62	336
800	59	336
1000	59	77

【0122】

【発明の効果】本発明の方法によれば、安価な重質油またはそれから得られる低軟化点ピッチ等を出発原料とし、また、まず出発原料の重質油等を賦形した後、溶剤抽出により高軟化点化を図るという方法を採用するため、従来高軟化点ピッチを製造する際に問題となっていた例えば原料の高価さや、高温の加熱処理に伴う経済的、技術的問題を回避することができ、さらに、同一の\*

【図1】



窒素の吸着脱着等温線 (77 K)

\* 出発原料から得られるフィラーおよびバインダーを使用するため、従来の方法では得られなかった均質な炭素で構成され、かつ、均一な微細孔を持つ多孔質炭素成型体を工業的に簡便で効率よく得ることができる。また、本発明方法により得られる成型体は均質でかつ均一な微細孔を持つため分子吸着剤、触媒、電極炭素等として有用である。

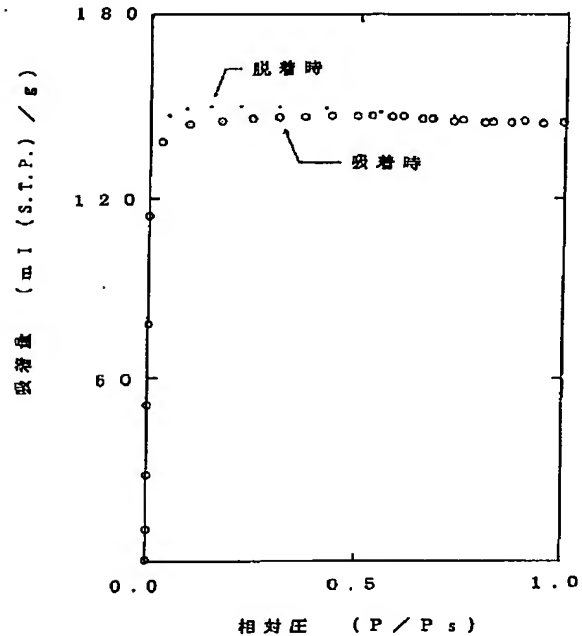
【図面の簡単な説明】

【図1】参考例1において、不融化温度を355℃とした場合の多孔質炭素材料の液体窒素温度における窒素の吸着脱着等温線である。

【図2】実施例2において、第6工程の不融化温度を355℃として得た多孔質炭素成型体の液体窒素温度における窒素の吸着脱着等温線である。

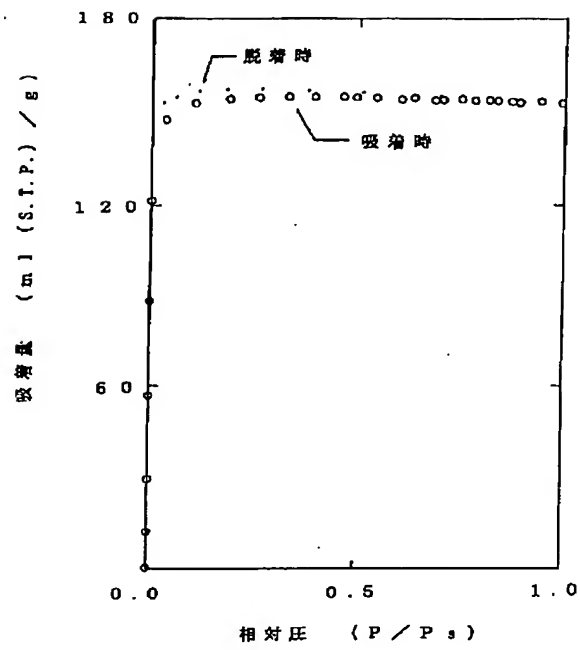
【図3】実施例3で得た多孔質炭素成型体の液体窒素温度における窒素の吸着脱着等温線である。

【図2】



窒素の吸着脱着等温線 (77 K)

【図3】



窒素の吸着脱着等温線 (77 K)